

REC'D	07 FEB 2000
WIPO	PCT



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Bescheinigung

EP 99/9901

EJU

Die Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien in Düsseldorf/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern"

am 23. Dezember 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol A 61 K 7/13 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 23. August 1999.

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Aktenzeichen: 198 59 800.9

Keller

Patentanmeldung

H3294

**Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern**

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das Pyrimidinderivate in Kombination mit speziellen Kupplern enthält, die Verwendung dieser Kombination als färbende Komponente in Haarfärbemitteln sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durchoxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-aminopyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere  $\alpha$ -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-diaminophenoxyethanol, 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-amino-

phenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

In der deutschen Patentanmeldung DE-A1-41 15 148 werden Oxidationsfärbemittel offenbart, die in einem kosmetischen Träger, ein 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin oder ein 6-Hydroxy-2,4,5-Triaminopyridin als Oxidationsbase (Entwickler) sowie eine Kombination aus bestimmten Grünkupplern und Violettakupplern zur Erzeugung brillanter und waschechter Schwarzfärbungen enthalten.

Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Reihe "Dermatology", herausgegeben von Ch. Culnan, H. Maibach, Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, Bd. 7, Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kap. 7, Seiten 248 - 250 (Direktziehende Farbstoffe), und Kap. 8, Seiten 264 - 267 (Oxidationsfarbstoffe), sowie das "Europäische Inventar der Kosmetikrohstoffe", 1996, herausgegeben von der Europäischen Kommission, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband der deutschen Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i.a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z.B.  $H_2O_2$ , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

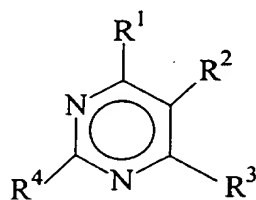
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, das durch Luftsauerstoff oxidierbar ist, also nicht unbedingt auf Oxidationsmittel, wie z.B.  $H_2O_2$ , angewiesen ist. Das Mittel sollte in einfacher Weise auf die Faser aufgebracht werden können und hinsichtlich der Farbtiefe, der Grauabdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ den sonst üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen. Eine weitere Aufgabe war es, ein Färbesystem zu finden, daß es durch speziell aufeinander

abgestimmte Komponenten erlaubt, blaue Nuancen auf der keratinhaltigen Faser zu erzeugen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Pyrimindinderivate in Kombination mit speziellen Kupplern sich auch in Abwesenheit von oxidierenden Agentien, d.h. in Gegenwart von Luftsauerstoff, hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien soll dabei jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, enthaltend

- A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



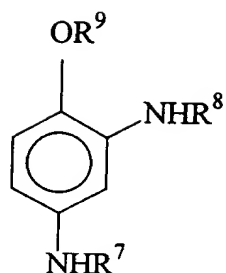
(I)

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH, NH<sub>2</sub> oder eine Gruppe NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> sind, in der R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sein können und für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen,

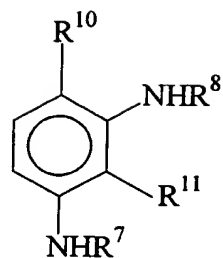
wobei zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können,

mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> eine Gruppe NH<sub>2</sub> und/oder NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> sind,

- B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  
 (a) m-Phenylderivaten mit den Formeln II und III



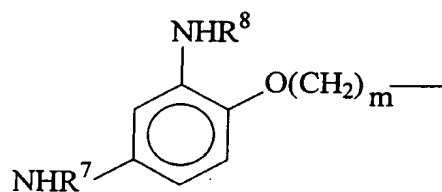
(II)



(III)

worin  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl stehen,

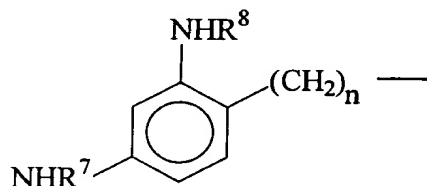
$R^9$  für  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht



(IV)

worin  $R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

$R^{10}$  für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht

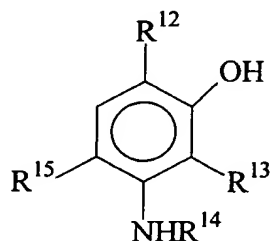


(V)

worin  $R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

$R^{11}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl steht,

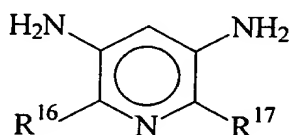
(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

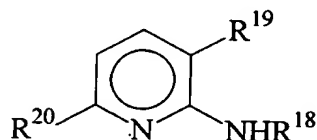
worin  $R^{12}$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,  
 $R^{13}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $OCH_3$  oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,  
 $R^{14}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder  $OCF_3$  steht,  
 $R^{15}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder  $OCH_3$  steht,  
 mit den Maßgaben, daß  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind  
 und daß, wenn  $R^{12}$  Methyl ist,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff  
 sind,

(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

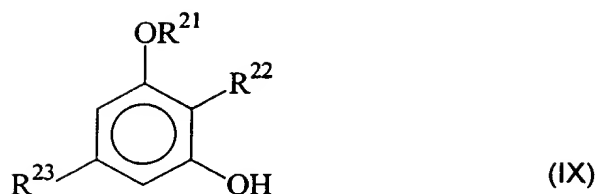
worin  $R^{16}$  und  $R^{17}$  gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor oder  
 $OCH_3$  stehen,



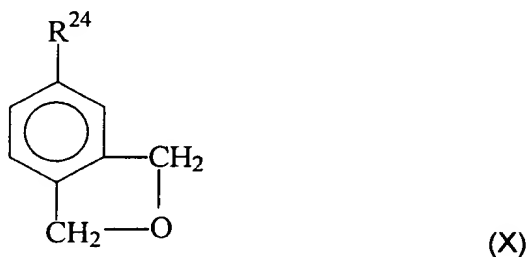
(VIII)

worin  $R^{18}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl steht,  
 $R^{19}$  für OH oder  $NH_2$  steht,  
 $R^{20}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $NH_2$  steht,  
 mit den Maßgaben, daß, wenn  $R^{19}$   $NH_2$  ist,  $R^{18}$  und  $R^{20}$  nicht gleichzeitig  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl  
 beziehungsweise Methoxy sind, und wenn  $R^{18}$  Wasserstoff ist,  $R^{19}$  und  $R^{20}$  nicht  
 gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX



- worin  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl stehen, mit den Maßgaben, daß  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn  $R^{21}$  und  $R^{23}$  Wasserstoff sind,  $R^{22}$  nicht Methyl ist, und wenn  $R^{21}$  für Methyl steht,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,
- (e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



worin  $R^{24}$  für OH,  $NH_2$  oder  $NHR^{25}$ , worin  $R^{25}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl bedeutet, steht und

- (f) 3,4-Diaminobenzoessäure.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z.B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z.B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z.B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Pyrimidinderivate mit der Formel I sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 5,6-Diamino-2,4-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-5,6-dihydroxypyrimidin, 4-Dimethylamino-2,5,6-tetraminopyrimidin. Besonders

bevorzugt werden 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Dimethylamino-2,5,6-tetraminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin und 5,6-Diamino-2,4-dihydroxypyrimidin eingesetzt.

Diese Substanzen sind literaturbekannt oder im Handel erhältlich.

Die voranstehend genannten Pyrimidinderivate mit der Formel I werden vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, verwendet.

Kuppler der Komponente B sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxypropan), 1,3-Bis-(2,4-diaminophenylpropan), 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-toluol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-amino-phenol, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Methylenedioxyanilin, N-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylenedioxyanilin und beliebigen Gemischen der voranstehenden.

Die voranstehend genannten Verbindungen der Komponente B können in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, eingesetzt werden.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene Pyrimidinderivate der Formel I gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Verbindungen der Komponente B gemeinsam verwendet werden. Unter diese Ausführungsform fällt auch die Verwendung von solchen Substanzen, die Reaktionsprodukte von Pyrimidinderivaten der Formel I mit den genannten Verbindungen der Komponente B darstellen.

Die Farbnuancen können noch weiter variiert und vertieft werden, wenn dem erfindungsgemäßen Mittel eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus 5,6-Dihydroxyindol sowie dessen N-substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylderivaten, 5,6-Dihydroxyindolin sowie dessen N-substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylderivaten und den als Entwickler bekannten Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxydecan, 2,(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 3-Methyl-4-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 5-Amino-



salicylsäure, Bis-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)ethanol, zugesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden der erfindungsgemäßen Kombination aus den Komponenten A und B zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen aktivierte Carbonylverbindungen sowie weitere als Entwickler oder Kuppler bekannte Substanzen zugesetzt.

Beispiele für aktivierte Carbonylverbindungen sind Isatin, 5-Chlorisatin, 5-Bromisatin, 6-Bromisatin, 5-Nitroisatin, N-Hydroxymethylisatin, N-Allylisatin, 5-Isatinsulfonsäure-Na-salz, Glutaconaldehyd-tetrabutylammonium-salz, Tribasenaldehyd, Malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 4-Hydroxy-3-methoxycinnan-aldehyd, 1-Piperidino-methylisatin, 1-Diethylamino-methylisatin, Glutaconaldehyd-Na-salz, 5-N-methylanilinopentadienal, 2-Chlor-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen-1-aldehyd, N-(5-Anilino-2,4-pentandien-1-yliden)-anilinium-chlorid, trans- $\beta$ -(2-Furyl)acrolein, 2-Nitro-1,3-indandion, Dehydroascorbinsäure, 2-Acetyl-1,3-cyclohexandion, 7-Dimethylamino-2,4,6-heptatrienyliden-dimethylamonium-perchlorat und 4-Formyl-1-methylpyridinium-benzol-sulfonat.

Beispiele für Kuppler, die zusätzlich enthalten sein können, sind 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypridin, 2-Amino-4-(2'-Hydroxyethylamino)-anisol,  $\alpha$ -Naphthol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, m-Aminophenol, 3-N,N,-Dimethylaminophenol, 5-Amino-2-methoxyphenol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2,4-dimethylphenol, 3-(N-Cyclopentyl)-aminophenol, 1,5-, 1,7-, 2,7-Dihydroxynaphthaline, o-Aminophenol, 6-Hydroxybenzomorpholin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-on, 2-Amino-6-methylphenol, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethyl-pyridin, 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 7-Hydroxyindol, 4-Aminoindol und 2,4-Diamino-5-methylphenetol.

Das erfindungsgemäße Färbemittel stellt ein luftoxidables System dar. Auf die Anwesenheit von zusätzlichen Oxidationsmitteln, z.B.  $H_2O_2$ , kann dabei verzichtet werden. Es kann jedoch u.U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung der Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel, wie Peroxidisulfat oder Percarbonat, zuzusetzen. Weiterhin ist es unter Umständen möglich, in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel, d.h. ob Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid eingesetzt wird, unterschiedliche Farbnuancen einzustellen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf

die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden, als auch zu Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. Beispiele für enzymatische Verfahren sind die Verwendung von Laccasen sowie die Verstärkung der Wirkung geringer Mengen (z. B. 1 % und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z.B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z.B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie Pikraminsäure 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 4-N-Ethyl-1,4-bis(2'-hydroxyethylamino)-2-nitrobenzol-hydrochlorid und 1-Methyl-3-nitro-4-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol. Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z.B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z.B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z.B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,

- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2 bis 15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^{(-)}$ - oder  $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_{8-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Ami-

nogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12-22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C<sub>8-22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 949 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller:

General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methylhydroxyalkyldialkoyloxyalkylammoniummethosulfate.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingegengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliniummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothersäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,

- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z.B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

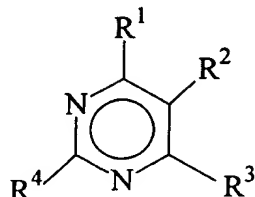
Für das Färbeergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z.B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Alkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40, mmol bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Färbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer Kombination aus



A) mindestens einem Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



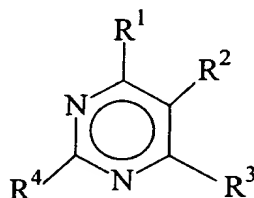
(I)

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH,  $NH_2$  oder eine Gruppe  $NR^5R^6$  sind, in der  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sein können und für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  eine Gruppe  $NH_2$  und/oder  $NR^5R^6$  sind,

B) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den oben dargestellten (a) m-Phenylendiaminderivaten mit den allgemeinen Formeln II oder III, (b) m-Aminophenolderivaten der allgemeinen Formel VI, (c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII oder VIII, (d) Resorcinderivaten der Formel IX, (e) Methyldioxybenzolderivaten der Formel X oder (f) 3,4-Diaminobenzoessäure, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Noch ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



(I)

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH,  $NH_2$  oder eine Gruppe  $NR^5R^6$  sind, in der  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden

sein können und für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen,

wobei zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können,

mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> eine Gruppe NH<sub>2</sub> und/oder NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> sind,

- B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den (a) m-Phenylendiaminderivaten mit den allgemeinen Formeln II oder III, (b) m-Aminophenolderivaten der allgemeinen Formel VI, (c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII oder VIII, (d) Resorcinderivaten der Formel IX, (e) Methyldioxybenzolderivaten der Formel X oder (f) 3,4-Diaminbenzoesäure,

sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

Die Pyrimidinderivate der Formel I und die Verbindungen der Komponente B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Falls es zur Erlangung eines bestimmten Farbtons erforderlich ist, wird in dieser Stufe auch ggf. eingesetztes Oxidationsmittel gemeinsam mit den anderen Komponenten oder danach aufgebracht. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Beispiele

Es wurden erfindungsgemäße Haarfärbemittel in Form einer Haarfärbe-Cremeemulsion der in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzung.

Tabelle 1

	1	2	3	4	5
Komponente	Gew.-%				
C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -Fettalkohol +2 EO-sulfat, Na-Salz, 28-%ige Lösung	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Kokosamidopropylbetain, 30-%ig	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Talgfettalkohol, hydriert	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> -Fettalkohol + 20 EO	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Ammoniumsulfat	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Natriumsulfat	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin 2,4sulfat	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
2,4-Diamino-phenoxyethanol-dihydrochlorid	2,4	-	-	-	-
3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin-dihydrochlorid	-	2,4	-	-	-
1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid	-	-	4,7	2,12	1,18
N-Allylisatin	-	-	-	0,19	0,94
1,10-Bis(2,5-diaminophenyl)-1,4,7-10-tetraoxydecan-tetrahydrochlorid	-	-	-	1,02	5,1
Wasser	ad 100				

Die einzelnen Bestandteile wurden bei 70°C miteinander vermischt und nach dem Abkühlen mit NaOH auf einen pH-Wert von 9,5 eingestellt.

Mit den in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzungen wurden Färbungen unter Verwendung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel und ohne Oxidationsmittel, d.h. durch Luftoxidation durchgeführt.

Für die oxidative Entwicklung der Färbung unter Einsatz von  $H_2O_2$  wurden die in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzungen im Verhältnis 1 : 1 mit 12%iger Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Im Falle der Luftoxidation wurden die in Tabelle 1 dargestellten Zusammensetzungen vor der Anwendung im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser gemischt.

Die Applikationsmischung wurde auf ca. 15 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten, aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaares aufgetragen und dort 30 Minuten bei 27°C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

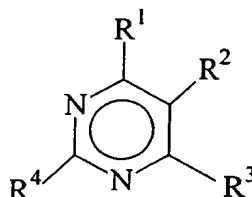
Rezeptur-Nr.	Farbnuance	
	$H_2O_2$ -Oxidation	Luftoxidation
1	tiefes Blauviolett	tiefes Blauviolett
2	rötliches Mittelbraun	rötliches Mittelbraun
3	mittel-dunkelbraun	mittel-dunkelbraun
4	-	dunkelbraun
5	-	schwarz

Die Färbeergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Mittel sowohl mit als auch ohne Zusatz von Oxidationsmitteln hervorragende Färbeergebnisse liefern.

Patentansprüche

## 1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend

## A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I

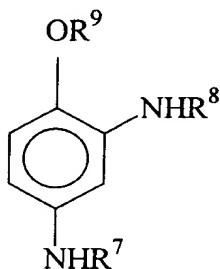


(I)

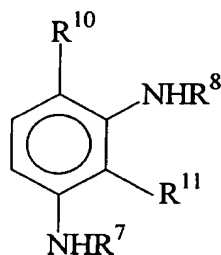
worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH,  $NH_2$  oder eine Gruppe  $NR^5R^6$  sind, in der  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sein können und für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  eine Gruppe  $NH_2$  und/oder  $NR^5R^6$  sind,

## B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

## (a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III

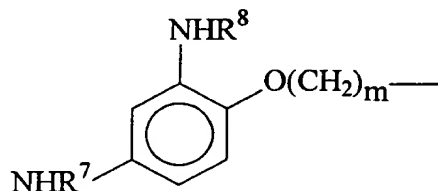


(II)



(III)

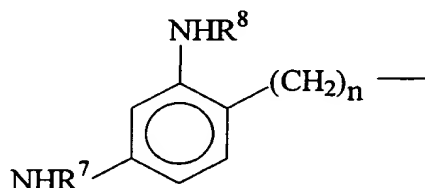
worin  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl stehen,  
 $R^9$  für  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht



(IV)

worin  $R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

$R^{10}$  für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht

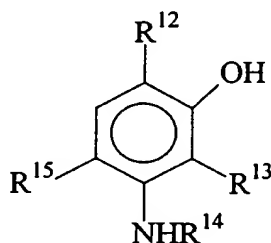


(V)

worin  $R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

$R^{11}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

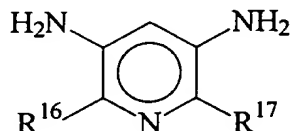
worin  $R^{12}$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,

$R^{13}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $OCH_3$  oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,

$R^{14}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder  $OCF_3$  steht,

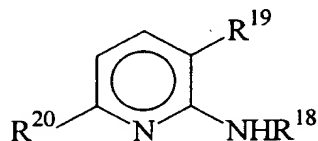
$R^{15}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder  $OCH_3$  steht,  
mit den Maßgaben, daß  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind  
und daß, wenn  $R^{12}$  Methyl ist,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff  
sind,

(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

worin  $R^{16}$  und  $R^{17}$  gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor  
oder  $-OCH_3$  stehen,



(VIII)

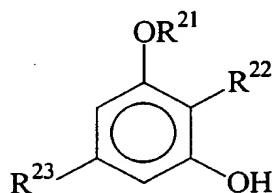
worin  $R^{18}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl steht,

$R^{19}$  für OH oder  $NH_2$  steht,

$R^{20}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $NH_2$  steht,

mit den Maßgaben, daß, wenn  $R^{19}$   $NH_2$  ist,  $R^{18}$  und  $R^{20}$  nicht gleichzeitig  $C_1$ - $C_4$ -  
Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn  $R^{18}$  Wasserstoff ist,  $R^{19}$  und  $R^{20}$   
nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX

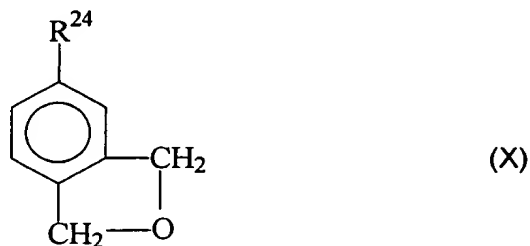


(IX)

worin  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,  
 $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl stehen,

mit den Maßgaben, daß  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn  $R^{21}$  und  $R^{23}$  Wasserstoff sind,  $R^{22}$  nicht Methyl ist, und wenn  $R^{21}$  für Methyl steht,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



worin  $R^{24}$  für  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  oder  $\text{NHR}^{25}$ , worin  $R^{25}$   $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Hydroxyalkyl}$  bedeutet, steht, und

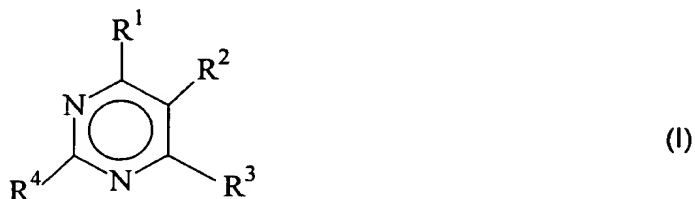
(f) 3,4-Diaminobenzoessäure.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Pyrimidinderivate mit der Formel I 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 5,6-Diamino-2,4-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-5,6-dihydroxypyrimidin, 4-Dimethylamino-2,5,6-tetraminopyrimidin und deren beliebigen Gemische enthalten sind.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrimidinderivate mit der Formel I in einer Menge von 0,03 bis 65 mmol, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B ausgewählt sind aus der Gruppe 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxypropan), 1,3-Bis-(2,4-diaminophenylpropan), 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-toluol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 2,4-Dichlor-3-amino-phenol, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 3,4-Methylenedioxyphenol, 3,4-Methylenedioxyanilin, N-(2-Hydroxyethyl)-3,4-methylenedioxyanilin und deren beliebigen Gemischen.



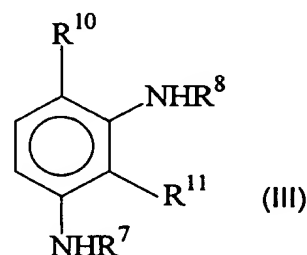
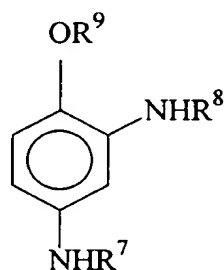
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine aktivierte Carbonylverbindung ausgewählt aus der Gruppe aus Isatin, 5-Chlorisatin, 5-Bromisatin, 6-Bromisatin, 5-Nitroisatin, N-Hydroxymethylisatin, N-Allylisatin, 5-Isatinsulfonsäure-Na-salz, Glutaconaldehyd-tetrabutylammonium-salz, Tribasenaldehyd, Malonaldehyd-bis-dimethylacetal, 4-Hydroxy-3-methoxycinnanaldehyd, 1-Piperidino-methylisatin, 1-Diethylamino-methylisatin, Glutaconaldehyd-Na-salz, 5-N-methylanilinopentadienal, 2-Chlor-3-hydroxymethylen-1-cyclohexen-1-aldehyd, N-(5-Anilino-2,4-pentandien-1-yliden)anilinium-chlorid, trans- $\beta$ -(2-Furyl)-acrolein, 2-Nitro-1,3-indandion, Dehydroascorbinsäure, 2-Acetyl-1,3-cyclohexandion, 7-Dimethylamino-2,4,6-heptatrienyliden-dimethylamonium-perchlorat und 4-Formyl-1-methylpyridinium-benzol-sulfonat enthalten ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus 5,6-Dihydroxyindol sowie dessen N-substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylderivate, 5,6-Dihydroxyindolin sowie dessen N-substituierten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylderivaten und den als Entwickler bekannten Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 4,4'-Diamino-diphenylamin, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxydecan, 2-(2'-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, N,N-Bis-(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 3-Methyl-4-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 5-Amino-salicylsäure, Bis-(2-Hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)ethanol, zugesetzt werden.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische, zwitterionische oder nichtionische Tenside enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein luftoxidables Färbesystem ist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel ausgewählt aus der Gruppe  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Peroxidisulfat und Percarbonat enthält.
11. Verwendung einer Kombination aus
- A) mindestens einem Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I

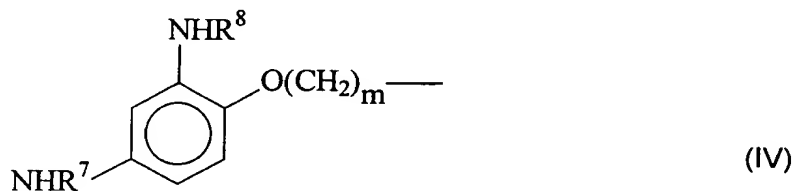


worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  oder eine Gruppe  $\text{NR}^5\text{R}^6$  sind, in der  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  gleich oder verschieden sein können und für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^4$  zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^4$  eine Gruppe  $\text{NH}_2$  und/oder  $\text{NR}^5\text{R}^6$  sind,

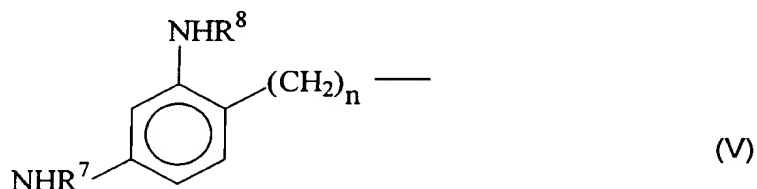
- B) mindestens einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
- (a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III



worin  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl stehen,  
 $R^9$  für  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht

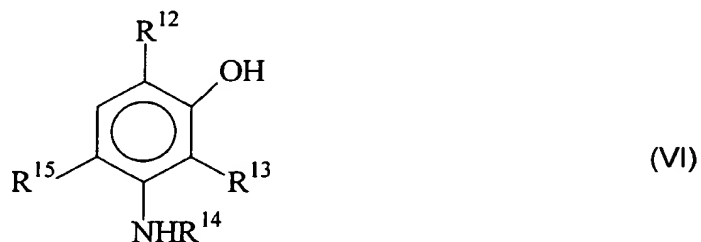


worin  $R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,  
 $R^{10}$  für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht



worin  $R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,  
 $R^{11}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



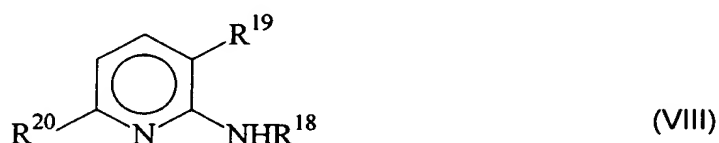
worin  $R^{12}$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,  
 $R^{13}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $OCH_3$  oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,  
 $R^{14}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder  $OCF_3$  steht,  
 $R^{15}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder  $OCH_3$  steht,

mit den Maßgaben, daß  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind und daß, wenn  $R^{12}$  Methyl ist,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



worin  $R^{16}$  und  $R^{17}$  gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor oder  $OCH_3$  stehen,



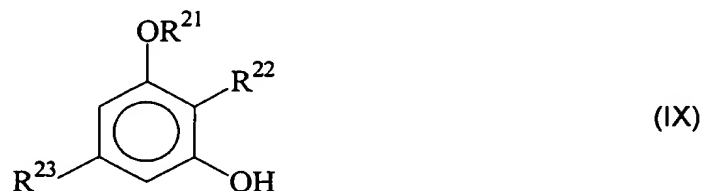
worin  $R^{18}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl steht,

$R^{19}$  für OH oder  $NH_2$  steht,

$R^{20}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $NH_2$  steht,

mit den Maßgaben, daß, wenn  $R^{19}$   $NH_2$  ist,  $R^{18}$  und  $R^{20}$  nicht gleichzeitig  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn  $R^{18}$  Wasserstoff ist,  $R^{19}$  und  $R^{20}$  nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX



worin  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl stehen,

mit den Maßgaben, daß  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn  $R^{21}$  und  $R^{23}$  Wasserstoff sind,  $R^{22}$  nicht Methyl ist, und wenn  $R^{21}$  für Methyl steht,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



worin  $R^{24}$  für OH,  $NH_2$  oder  $NHR^{25}$ , in der  $R^{25}$   $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl bedeutet, steht,

(f) 3,4-Diaminobenzoesäure,  
zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

12. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, worin ein Färbemittel, enthaltend

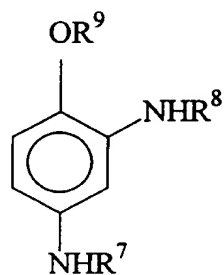
A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



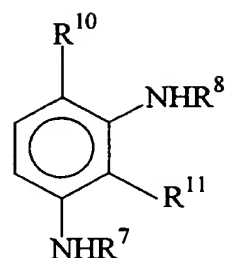
worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH,  $NH_2$  oder eine Gruppe  $NR^5R^6$  sind, in der  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sein können und für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen, wobei zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  eine Gruppe  $NH_2$  und/oder  $NR^5R^6$  sind,

B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend

(a) m-Phenylenderivaten mit den Formeln II und III



(II)

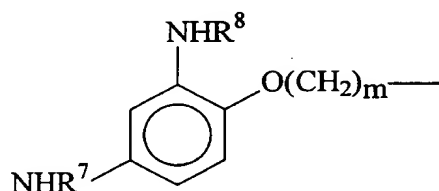


(III)

worin

$R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl stehen,

$R^9$  für  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder einen Rest mit der allgemeinen Formel IV steht

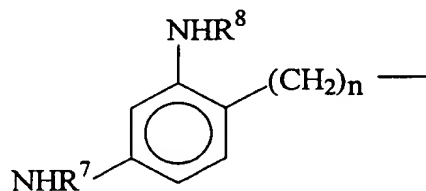


(IV)

worin

$R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

$R^{10}$  für Wasserstoff oder einen Rest mit der allgemeinen Formel V steht



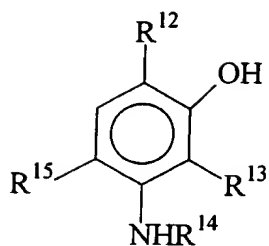
(V)

worin

$R^7$  und  $R^8$  wie oben definiert sind und  $n$  eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

$R^{11}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl steht,

(b) m-Aminophenolderivaten



(VI)

worin

$R^{12}$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,

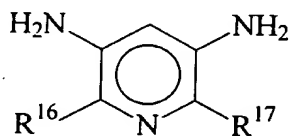
$R^{13}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $OCH_3$  oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl steht,

$R^{14}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl oder  $OCF_3$  steht,

$R^{15}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder  $OCH_3$  steht,

mit den Maßgaben, daß  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind und daß, wenn  $R^{12}$  Methyl ist,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

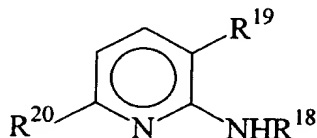
(c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII und VIII



(VII)

worin

$R^{16}$  und  $R^{17}$  gleich oder verschieden sein können und für Fluor, Chlor oder  $OCH_3$  stehen,



(VIII)

worin

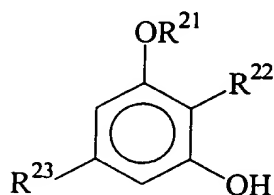
$R^{18}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl steht,

$R^{19}$  für  $OH$  oder  $NH_2$  steht,

$R^{20}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder  $NH_2$  steht,

mit den Maßgaben, daß, wenn  $R^{19}$   $\text{NH}_2$  ist,  $R^{18}$  und  $R^{20}$  nicht gleichzeitig  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl beziehungsweise Methoxy sind, und wenn  $R^{18}$  Wasserstoff ist,  $R^{19}$  und  $R^{20}$  nicht gleichzeitig OH beziehungsweise Wasserstoff sind,

(d) Resorcinderivaten mit der Formel IX



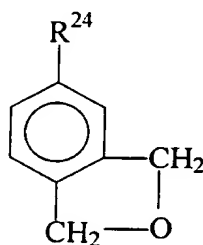
(IX)

worin

$R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkyl stehen,

mit den Maßgaben, daß  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, wenn  $R^{21}$  und  $R^{23}$  Wasserstoff sind,  $R^{22}$  nicht Methyl ist, und wenn  $R^{21}$  für Methyl steht,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

(e) Methylendioxybenzolderivaten mit der Formel X



(X)

worin

$R^{24}$  für OH,  $\text{NH}_2$  oder  $\text{NHR}^{25}$ , in der  $R^{25}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkyl bedeutet, steht,

(f) 3,4-Diaminobenzoesäure,

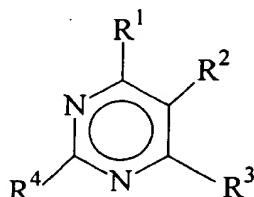
sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.



### Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, enthaltend

A) mindestens ein Pyrimidinderivat mit der allgemeinen Formel I



(I)

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, OH,  $\text{NH}_2$  oder eine Gruppe  $\text{NR}^5\text{R}^6$  sind, in der  $R^5$  und  $R^6$  gleich oder verschieden sein können und für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Hydroxyalkyl mit primärer und/oder sekundärer Hydroxygruppe stehen,

wobei zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  zusammen einen gegebenenfalls substituierten 5- und 6-gliedrigen Heterocyclus mit einem oder zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoffatom(en) im Molekül bilden können,

mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$  eine Gruppe  $\text{NH}_2$  und/oder  $\text{NR}^5\text{R}^6$  sind,

B) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den (a) m-Phenylendiaminderivaten mit den allgemeinen Formeln II oder III, (b) m-Aminophenolderivaten der allgemeinen Formel VI, (c) Pyridinderivaten mit den Formeln VII oder VIII, (d) Resorcinderivaten der Formel IX, (e) Methyldioxybenzolderivaten der Formel X oder (f) 3,4-Diaminobenzoessäure.

Die erfindungsgemäßen Mittel erlauben eine schonendere Haarfärbung als die herkömmlichen Mittel bei gleichbleibender Färbeleistung.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**